



Proponent's Docket No. U 015037-6

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Wei CHEN, et al

Serial No.: 10/783,096

Group No.: 1754

Filed: February 19, 2004 Examiner.: Jennine M. Brown

For: COMPOSITE CARRIER OF CATALYSTS FOR PROPYLENE POLYMERIZATION, A CATALYST COMPONENT AND A CATALYST COMPRISING THE SAME

Commissioner for Patents

P. O. Box 1450

Alexandria, VA 22313-1450

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPIES

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

Country: China

Application Number: 03153662.X

Filing Date: August 20, 2003

Country: China

Application Number: 03105214.2

Filing Date: February 24, 2003

WARNING: "When a document that is required by statute to be certified must be filed, a copy, including a photocopy or facsimile transmission of the certification is not acceptable." 37 C.F.R. 1.4(f) (emphasis added).

CERTIFICATE OF MAILING (37 C.F.R. 1.8a)

I hereby certify that this paper (along with any paper referred to as being attached or enclosed) is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P. O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

Date: June 24, 2005

CLIFFORD J. MASS

(type or print name of person mailing paper)

[Signature]
Signature of person mailing paper

(Transmittal of Certified Copies—page 1 of 2) 5-5

Reg. No.: 30086

Tel. No.: (212) 708-1890

Customer No.: 00140



SIGNATURE OF PRACTITIONER

CLIFFORD J. MASS

(type or print name of practitioner)

P.O. Address

c/o Ladas & Parry LLP
26 West 61st Street
New York, N.Y. 10023

NOTE: "The claim to priority need be in no special form and may be made by the attorney or agent, if the foreign application is referred to in the oath or declaration, as required by § 1.63." 37 C.F.R. 1.55(a).

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 日: 2003. 08. 20

申 号: 03153662. X

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

申 别: 发明

发明 称: 用于烯烃聚合的催化剂组分及其催化剂

申 人: 中国石油化工股份有限公司 中国石油化工股份有限公
司北京化工研究院

发明 计人: 陈伟、张天一、杜宏斌、王新生、夏先知、李季禹、于
鲁强、马青山、王晓东



中华人民共和国
国家知识产权局局长

王景川

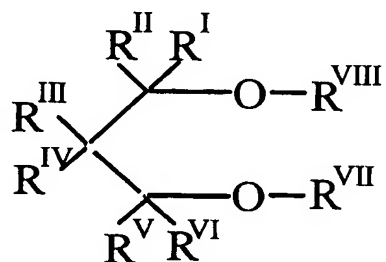
2005 年 6 月 13 日

权 利 要 求 书

1、一种用于烯烃聚合的催化剂组分，其含有以下组分的反应产物：

(1) 一种复合载体，其是将卤化镁与一种或多种给电子体化合物接触形成溶液，该溶液与平均粒径小于 $30\mu\text{m}$ 的硅胶载体混合，经喷雾干燥制得球状颗粒；

(2) 至少一种选自通式 (I) 的 1,3-二醚类化合物；



(I)

其中 R^{I} 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^{V} 和 R^{VI} 相同或不相同，选自氢、卤原子、直链或支链的 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{—C}_{20}$ 环烷基、 $\text{C}_6\text{—C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_7\text{—C}_{20}$ 烷芳基、 $\text{C}_7\text{—C}_{20}$ 芳烷基中的一种，而 R^{VII} 和 R^{VIII} 可以相同或互不相同，选自直链或支链的 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{—C}_{20}$ 环烷基、 $\text{C}_6\text{—C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_7\text{—C}_{20}$ 烷芳基、 $\text{C}_7\text{—C}_{20}$ 芳烷基中的一种； $\text{R}^{\text{I}} - \text{R}^{\text{VI}}$ 的基团间可键接成环；

(3) 通式 $\text{Ti}(\text{OR})_{4-m}\text{X}_m$ 所示的钛化合物，式中 R 是 $\text{C}_1\sim\text{C}_{14}$ 的脂肪烃基， X 从 F 、 Cl 、 Br 或其混合物中选取， m 为 $1\sim 4$ 的整数。

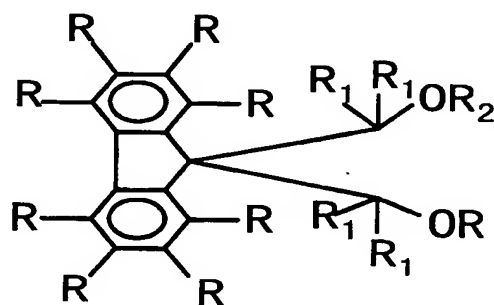
2、根据权利要求 1 所述的用于烯烃聚合的催化剂组分，其特征在于，制备复合载体时所用的给电子体化合物选自脂肪或芳香醇、脂肪醚、环醚、脂肪族烯烃或卤代脂肪族烯烃的氧化物、脂肪酮、脂肪或芳香羧酸的烷基酯、磷酸或亚磷酸的烃基酯或卤代烃基酯。

3、根据权利要求 1 所述的用于烯烃聚合的催化剂组分，其特征在于，制备复



合载体时所用硅胶的平均粒子直径小于 $1\mu\text{m}$ 。

- 4、根据权利要求 1 所述的用于烯烃聚合的催化剂组分，其特征在于，制备复合载体时所述的给电子体化合物与卤化镁的摩尔比为 3~50:1。
- 5、根据权利要求 1 所述的用于烯烃聚合的催化剂组分，其特征在于，所述的通式 (I) 1,3-二醚类化合物中， R^{III} 和 R^{IV} 互相键连形成不饱和的稠环结构，并且该稠环结构上的氢原子任选地被卤原子、直链或支链的 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{—C}_{20}$ 环烷基、 $\text{C}_6\text{—C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_7\text{—C}_{20}$ 烷芳基、 $\text{C}_7\text{—C}_{20}$ 芳烷基中的一种或多种所取代。
- 6、根据权利要求 1 所述的用于烯烃聚合的催化剂组分，其特征在于，所述的 1,3-二醚类化合物选自如通式 (II) 所示的化合物：



(II)

其中 R 相同或不相同，选自氢、卤原子、直链或支链的 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{—C}_{20}$ 环烷基、 $\text{C}_6\text{—C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_7\text{—C}_{20}$ 烷芳基、 $\text{C}_7\text{—C}_{20}$ 芳烷基中的一种；

其中 R_1 相同或不相同，选自氢、卤原子、直链或支链的 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{—C}_{20}$ 环烷基、 $\text{C}_6\text{—C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_7\text{—C}_{20}$ 烷芳基、 $\text{C}_7\text{—C}_{20}$ 芳烷基中的一种；

其中 R_2 相同或不相同，选自直链或支链的 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{—C}_{20}$ 环烷基、 $\text{C}_6\text{—C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_7\text{—C}_{20}$ 烷芳基、 $\text{C}_7\text{—C}_{20}$ 芳烷基中的一种。



03-03-20

6

- 7、一种用于 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 烯烃聚合反应的催化剂，其中 R 为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基或芳基，包含下述组分的反应产物：
- (1) 权利要求 1—6 之一所述的催化剂组分；
 - (2) 烷基铝化合物，
 - (3) 任选地，外给电子体组分。
- 8、根据权利要求 7 所述的催化剂，其中烷基铝化合物如 $\text{AlR}^1_n\text{X}_{3-n}$ 所示，式中 R^1 是相同或不同的 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 烷基，可以是直链，支链或环状烷基，X 为卤素， $n=1, 2$ 或 3。
- 9、根据权利要求 7 所述的催化剂，其中外给电子体组分为通式 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$ 的有机硅化合物，式中 $0 \leq n \leq 3$ ，R 和 R' 为同种或不同的烷基、环烷基、芳基、卤代烷基，R 也可以为卤素或氢原子。
- 10、根据权利要求 7 所述的催化剂，其中催化剂组分 (1)、烷基铝化合物组分 (2) 和外给电子体组分 (3) 之间的比例，以钛：铝：硅之间的摩尔比计为 1：5~1000：0~500。



说明书

用于烯烃聚合的催化剂组分及其催化剂

技术领域

本发明涉及一种用于烯烃聚合特别是丙烯聚合或共聚合催化剂组分及其催化剂，更具体地，涉及一种采用复合载体的催化剂组分和催化剂。

技术背景

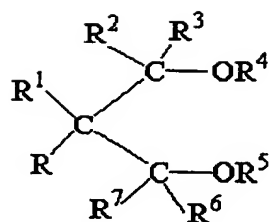
众所周知，高效载体型 Ziegler-Natta 催化剂已广泛应用于乙烯、丙烯的聚合以及它们与其它 α -烯烃的共聚合中。在已公开的专利技术中，高效载体型催化剂通常以氯化镁为单一载体，为了提高催化活性，首先采取不同的物理或化学方法制备氯化镁载体，然后负载上过渡金属化合物和给电子体化合物形成催化剂活性中心。现已公开的许多专利中是将氯化镁负载在硅胶等多孔无机氧化物载体上，然后再用卤钛化合物和给电子体化合物处理，最终得到烯烃聚合催化剂。例如，英国专利 GB2028347 给出了一种制备载在多孔无机氧化物载体上的催化剂组分的方法，即用氯化镁溶液浸渍二氧化硅载体，之后使溶剂蒸发，得到的固体产物再与过渡金属化合物特别是钛化合物反应。又如中国专利 CN1035186C 公开了一种利用二氧化硅载体制备高效聚丙烯催化剂的技术。它是将表面含有羟基的多孔二氧化硅载体分散于氯化镁的四氢呋喃溶液中，干燥上述悬浮液，得到 $MgCl_2/SiO_2$ 复合载体，再用四氯化钛和给电子体化合物处理该载体，最终得到催化剂产品。但该催化剂的活性较低。例如以邻苯二甲酸二异丁酯为内给电子体时，催化剂用于丙烯聚合时两个小时的聚合活性最高为 20kgPP/gCat。还有许多专利描述了这种通过浸渍法制备复合载体型催化剂的技术，例如在 US5559071、US5625015、WO94/14855、WO94/14856、WO95/11263、

WO95/15216、WO95/12622、WO96/16093、WO96/05236、WO97/23518、WO98/01481、WO99/46306、WO00/22011、WO00/40623、WO00/05277 和 EP0295312 等专利中都公开了这种催化剂的制备技术。

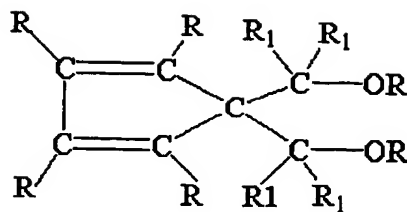
但是采用上述氯化镁溶液浸渍的方法得到的载体所制备的催化剂，在用于丙烯聚合时，聚合活性都不令人满意。这可能是由于这种浸渍的方法基本上是利用硅胶载体本身的颗粒形态来控制最终催化剂的颗粒形态，一般所采用多孔硅胶的颗粒较大，通常平均粒径为 $\sim 50\mu\text{m}$ ，限制了活性组分在硅胶上的负载量，使最终催化剂的活性不高。

美国专利 US4376062 公开了一种复合载体型的催化剂，其是在给电子体溶剂中，如四氢呋喃中，将无水氯化镁与四氯化钛接触反应得到含活性组分的浆液或溶液，然后将其与粒径为 $0.007\sim 0.05\mu\text{m}$ 的烟雾状二氧化硅进行混合后，经喷雾干燥后得到平均粒径为 $25\mu\text{m}$ 左右的催化剂产品。该催化剂与活化剂（烷基铝）作用后用于乙烯聚合，表现出较高的聚合活性。但对于用于丙烯聚合来说，为了得到高等规度的丙烯聚合物，加入内给电子体是非常必要的，而上述的制备方法将不利于稳定地控制各组分在载体上的组成。同时由于在进行喷雾的浆液中含有大量的四氯化钛，容易对喷雾干燥设备造成腐蚀，不利于工业化生产。

另外，近年来，一些公开的专利技术指出，通过使用含有二个或多个醚基团的化合物作为给电子体，可以使得常规的 Ziegler-Natta 催化剂的性能大大提高。如中国专利 CN1042547A 和 CN1143561A 等所公开的烯烃聚合催化剂组分，其使用结构式如通式 1 和通式 2 所示的 1、3-二醚类化合物为内给电子体，



通式 1



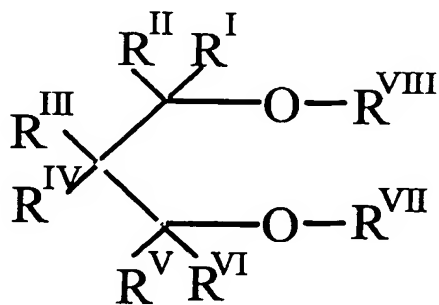
通式 2

这种催化剂用于丙烯聚合时，聚合活性高，氢调敏感性较好，立体定向性较强，即使在聚合时不使用外给电子体（硅烷类）与之配合，所得聚丙烯的等规度最高也能达到 98%。但这类催化剂所得聚丙烯产品的分子量分布（ M_w/M_n ）较窄， M_w/M_n 一般都小于 5。这对于某些牌号的聚丙烯产品（比如 BOPP）的生产是不利的。因此，非常需要提供一种催化剂，其在用于丙烯聚合时，不仅聚合活性高，氢调敏感性好，而且所得聚合物的分子量分布较宽。

发明内容

本发明涉及一种用于烯烃聚合的催化剂组分，其含有以下组分的反应产物：

- (1) 一种复合载体，其是将卤化镁与一种或多种给电子体化合物接触形成溶液，该溶液与平均粒径小于 $30 \mu\text{m}$ 的硅胶载体混合，经喷雾干燥制得球状颗粒；
- (2) 至少一种选自通式 (I) 的 1,3-二醚类化合物；



(I)

其中 R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V 和 R^{VI} 相同或不相同，选自氢、卤原子、直链或支链的 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 烷芳基、 C_7-C_{20} 芳烷基中的一种，而 R^{VII} 和 R^{VIII} 可以相同或互不相同，选自直链或支链的 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 烷芳基、 C_7-C_{20} 芳烷基中的一种； $R^I - R^{VI}$ 的基团间可键接成环；

(3) 通式 $Ti(OR)_4-mX_m$ 所示的钛化合物，式中 R 是 C_1-C_{14} 的脂肪烃基， X 从 F 、 Cl 、 Br 或其混合物中选取， m 为 1~4 的整数。

在上述的复合载体中，其中所述的卤化镁如 $Mg(OR^1)_{2-m}X_m$ 所示，式中 R^1 是 C_1-C_{14} 烃基， X 从 F 、 Cl 、 Br 或其混合物中选取， m 为 1 或 2， R^1 是直链，支链或环状的烷基。具体的化合物如：二氯化镁、二溴化镁、氯化苯氧基镁、氯化异丙氧基镁、氯化丁氧基镁等，其中优选二氯化镁。所述卤化镁化合物可以单独或混合使用。

合适的给电子体化合物包括脂肪或芳香醇、脂肪醚、环醚、脂肪酮、脂肪或芳香羧酸的烷基酯。特别适用的是含 1—4 个碳原子的饱和脂肪羧酸的烷基酯；含 7—8 个碳原子的芳族的烷基酯；含 2—8 个碳原子、最好为 4—5 个碳原子的脂族醚；含 4—5 个碳原子的环脂族醚、最好是含 4 个碳原子的单醚或二醚；和含 3—6 个碳原子、最好为 4—5 个碳原子的脂族酮。例如：甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、异戊醇、正辛醇、异辛醇、乙二醇、丙二醇、氯乙醇、三氯乙醇、乙醚、丁醚、甲酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙醚、己醚、四氢呋喃（THF）、丙酮、甲基异丁基酮等，优选为乙醇、异丙醇、正丁醇、四氢呋喃。给电子体可以单独使用或几种配合使用。

合适的给电子体化合物还包括含有机环氧化合物和/或有机磷化合物，所述的有机环氧化合物选自包括碳原子数在 2~8 的脂肪族烯烃、二烯烃或卤代脂肪

组烯烃或二烯烃的氧化物、缩水甘油醚和内醚中的至少一种。例如：环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、丁二烯氧化物，丁二烯双氧化物、环氧氯丙烷、甲基缩水甘油醚、二缩水甘油醚。所述的有机磷化合物选自正磷酸或亚磷酸的烷基酯或卤代烷基酯。例如：正磷酸三甲酯、正磷酸三乙酯、正磷酸三丁酯、正磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸苯甲酯。

为了使卤化镁与给电子体接触反应形成均匀的溶液，通常情况下，每摩尔卤化镁需要给电子体化合物 3~50 摩尔，优选为 6~30 摩尔。这种溶液的制备可以在一种惰性有机溶剂存在下进行，该溶剂不与卤化镁形成加合物。溶剂优选烷烃、卤代烃和 6-12 个碳原子的芳烃，例如己烷、庚烷、二氯乙烷、甲苯、二甲苯、乙苯等。

为了便于喷雾成型得到较小颗粒的复合载体，所述的二氧化硅载体物质一般选用平均粒径小于 $30\mu\text{m}$ 的硅胶，优选为小于 $10\mu\text{m}$ ，更优选为粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的烟雾状硅胶，亦称气相二氧化硅。这种硅胶的比表面积一般为 $200\pm 50\text{m}^2/\text{g}$ 。

将溶液与硅胶混合后得到适于喷雾的淤浆液，一般地，每升溶液中硅胶的加入量为 10~200g。

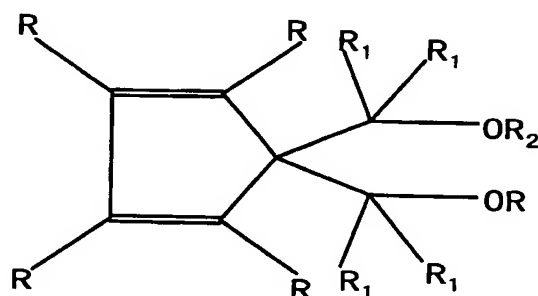
喷雾干燥可按以下步骤进行：将溶液与硅胶载体混合后得到的浆液与惰性干燥气体一起通过喷雾干燥仪进行喷雾干燥，得到球状的固体颗粒。

为了使本发明所述复合载体更好地适用于制备烯烃聚合用的催化剂，通常需要这种复合载体为平均直径 $5-70\mu\text{m}$ 的球状颗粒，优选的颗粒平均直径为 $10-60\mu\text{m}$ 球状颗粒。

本发明所述催化剂组分中所述的通式 (I) 1,3-二醚类化合物中，优选地， R^{III} 和 R^{IV} 互相键连形成不饱和的稠环结构，并且该稠环结构上的氢原子任选地被卤原子、直链或支链的 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20}

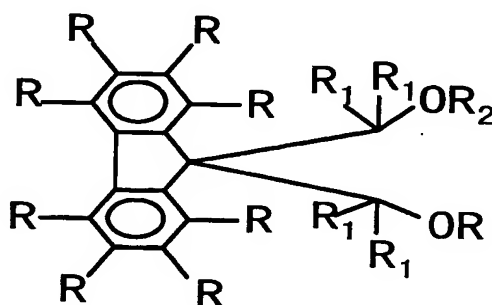
烷芳基、 C_7-C_{20} 芳烷基中的一种或多种所取代。

更优选地，所述的 1,3-二醚类化合物选自如通式 (II) 所示的化合物：



(II)

进一步优选地，所述的 1,3-二醚类化合物选自如通式 (III) 所示的化合物：



(III)

上述通式 (II) 或 (III) 中 R 相同或不相同，选自氢、卤原子、直链或支链的 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 烷芳基、 C_7-C_{20} 芳烷基中的一种；

其中 R_1 相同或不相同，选自氢、卤原子、直链或支链的 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 烷芳基、 C_7-C_{20} 芳烷基中的一种；

其中 R_2 相同或不相同，选自直链或支链的 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 烷芳基、 C_7-C_{20} 芳烷基中的一种。

所述的通式 (I) 1,3-二醚类化合物的实例有：

- 2-(2-乙基己基)-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-仲-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-环己基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-苯基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-枯基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-(2-苯基乙基)-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-(2-环己基乙基)-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-(对-氯苯基)-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-(二苯基甲基)-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-(1-萘基)-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-(2-氟苯基)-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-(1-十氢萘基)-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-(对-叔-丁基苯基)-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2, 2-二环己基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2, 2-二环戊基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2, 2-二乙基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2, 2-二丙基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2, 2-二异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2, 2-二丁基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-甲基-2-丙基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-甲基-2-苄基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-甲基-2-乙基-1, 3-二甲氧基丙烷;

- 2-甲基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-甲基-2-苯基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-甲基-2-环己基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2, 2-双(对-氯苯基)-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2, 2-双(2-环己基乙基)-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-甲基-2-异丁基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-甲基-2-(2-乙基己基)-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2, 2-二异丁基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2, 2-二苯基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2, 2-二苄基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2, 2-双(环己基甲基)-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-异丁基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-(1-甲基丁基)-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-(1-甲基丁基)-2-仲-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2, 2-二-仲-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2, 2-二-叔-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2, 2-二新戊基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-苯基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-苯基-2-仲-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-苄基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-苄基-2-仲-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-苯基-2-苄基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-环戊基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷;

- 2-环戊基-2-仲-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-环己基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-环己基-2-仲-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-异丙基-2-仲-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 2-环己基-2-环己基甲基-1, 3-二甲氧基丙烷;
- 1, 1-双(甲氧基甲基)-环戊二烯;
- 1, 1-双(甲氧基甲基)-2, 3, 4, 5-四甲基环戊二烯;
- 1, 1-双(甲氧基甲基)-2, 3, 4, 5-四苯基环戊二烯;
- 1, 1-双(甲氧基甲基)-2, 3, 4, 5-四氟环戊二烯;
- 1, 1-双(甲氧基甲基)-3, 4-二环戊基环戊二烯;
- 1, 1-双(甲氧基甲基)茚;
- 1, 1-双(甲氧基甲基)-2, 3-二甲氧基茚;
- 1, 1-双(甲氧基甲基)-4, 5, 6, 7-四氟茚;
- 1, 1-双(甲氧基甲基)-2, 3, 6, 7-四氟茚;
- 1, 1-双(甲氧基甲基)-4, 7-二甲基茚;
- 1, 1-双(甲氧基甲基)-3, 6-二甲基茚;
- 1, 1-双(甲氧基甲基)-4-苯基茚;
- 1, 1-双(甲氧基甲基)-4-苯基-2-甲基茚;
- 1, 1-双(甲氧基甲基)-4-环己基茚;
- 1, 1-双(甲氧基甲基)-7-(3, 3, 3-三氟丙基)茚;
- 1, 1-双(甲氧基甲基)-7-三甲基甲硅烷基茚;
- 1, 1-双(甲氧基甲基)-7-三氟甲基茚;
- 1, 1-双(甲氧基甲基)-4, 7-二甲基-4, 5, 6, 7-四氢茚;
- 1, 1-双(甲氧基甲基)-7-甲基茚;

- 1, 1—双(甲氧基甲基)—7—环戊基茛;
- 1, 1—双(甲氧基甲基)—7—异丙基茛;
- 1, 1—双(甲氧基甲基)—7—环己基茛;
- 1, 1—双(甲氧基甲基)—7—叔—丁基茛;
- 1, 1—双(甲氧基甲基)—7—叔—丁基—2—甲基茛;
- 1, 1—双(甲氧基甲基)—7—苯基茛;
- 1, 1—双(甲氧基甲基)—2—苯基茛;
- 9, 9—双(甲氧基甲基)茛;
- 9, 9—双(甲氧基甲基)—2, 3, 6, 7—四甲基茛;
- 9, 9—双(甲氧基甲基)—2, 3, 4, 5, 6, 7—六氟茛;
- 9, 9—双(甲氧基甲基)—2, 3—苯丙茛;
- 9, 9—双(甲氧基甲基)—2, 3, 6, 7—二苯丙茛;
- 9, 9—双(甲氧基甲基)—2, 7—二环戊基茛;
- 9, 9—双(甲氧基甲基)—1, 8—二氯茛;
- 9, 9—双(甲氧基甲基)—2, 7—二环戊基茛;
- 9, 9—双(甲氧基甲基)—1, 8—二氟茛;
- 9, 9—双(甲氧基甲基)—1, 2, 3, 4—四氢茛;
- 9, 9—双(甲氧基甲基)—1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8—八氢茛;
- 9, 9—双(甲氧基甲基)—4—叔—丁基茛;
- 1, 1—双(1'—丁氧基乙基)—环戊二烯;
- 1, 1—双(1'—异丙氧基—正丙基)环戊二烯;
- 1—甲氧基甲基—1—(1'—甲氧基乙基)—2, 3, 4, 5—四甲基环戊二烯;
- 1, 1—双(α —甲氧基苄基)茛;
- 1, 1—双(苯氧基甲基)—茛;

- 1, 1—双(1'—甲氧基乙基)—5, 6—二氯茛;
- 1, 1—双(苯氧基甲基)—3, 6—二环乙基茛;
- 1—甲氧基甲基—1—(1'—甲氧基乙基)—7—叔丁基茛;
- 1, 1—双[2—(2'—甲氧基丙基)]—2—甲基茛;
- 9, 9—双(α —甲氧基苯基)茛;
- 9, 9—双(1'—异丙氧基—正丁基)—4, 5—二苯基茛;
- 9, 9—双(1'—甲氧基乙基)茛;
- 9—(甲氧基甲基)—9—(1'—甲氧基乙基)—2, 3, 6, 7—四氟茛;
- 9—(甲氧基甲基)—9—戊氧基甲基茛;
- 9—(甲氧基甲基)—9—乙氧基甲基茛;
- 9—(甲氧基甲基)—9—(1'—甲氧基乙基)茛;
- 9—(甲氧基甲基)—9—[2—(2'—甲氧基丙基)]茛;
- 1, 1—双—(甲氧基甲基)—2, 5—环己二烯;
- 1, 1—双—(甲氧基甲基)苯并萘;
- 7, 7—双—(甲氧基甲基)2, 5—降冰片二烯;
- 9, 9—双—(甲氧基甲基)—1, 4—甲烷二氢萘;
- 9, 9—双—(甲氧基甲基)—9, 10—二氢蒽;
- 1, 1—双—(甲氧基甲基)—1, 2—二氢蒽;
- 4, 4—双—(甲氧基甲基)—1—苯基—1, 4—二氢萘;
- 4, 4—双—(甲氧基甲基)—1—苯基—3, 4—二氢萘;
- 5, 5—双—(甲氧基甲基)—1, 3, 6—环庚三烯等。

本发明所述催化剂组分中, 通式 $\text{Ti}(\text{OR})_{4-m}\text{X}_m$ 所示的钛化合物, 式中 R^2 是 $\text{C}_1\sim\text{C}_{14}$ 的脂肪烃基, X 从 F 、 Cl 、 Br 或其混合物中选取, m 为 $1\sim 4$ 的整数。

具体可选用四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、四丁氧基钛、四乙氧基钛、一氯三乙氧基钛、二氯二乙氧基钛、三氯一乙氧基钛、三氯化钛中的一种或它们的混合物，优选四氯化钛。钛化合物应是在应用温度下、非极性溶剂中完全可溶的液态化合物。

反应物复合载体、1,3-二醚类化合物和钛化合物之间的比例为：5~20 克复合载体/2~10 毫摩尔 1,3-二醚类化合物/0.5~2 摩尔钛化合物。

具体地讲，本发明的固体催化剂组分可按如下方法制备：

（一）制备氯化镁溶液

可以按照已公开的一些方法来制备氯化镁溶液，比如使用 US4784983 和 US4861847 公开的氯化镁溶解体系来制备氯化镁溶液。

优选地，本发明中，氯化镁溶液按下述方法制备：

在装有搅拌的反应器中，加入一种醇或两种及两种以上醇的混合物，也可以再加入一种醚或酯，然后加入无水氯化镁，加热使氯化镁溶解。其中醇与氯化镁的摩尔比为 3~50:1，醚或酯与氯化镁的摩尔比为 0~20:1。上述氯化镁的溶解也可以在一种惰性有机溶剂中进行，溶剂的用量为 0~20ml/gMgCl₂。

（二）制备球形 MgCl₂/SiO₂ 复合载体

向上述氯化镁溶液中加入烟雾状硅胶，硅胶的加入量为 0.1~2g/gMgCl₂，所用硅胶为平均颗粒直径小于 10 μm 的气相二氧化硅。之后在 10~100℃ 下搅拌 0.5~3 小时，制得浆液。然后将浆液与惰性干燥气体一起通过喷雾干燥仪进行喷雾干燥，得到平均粒径为 5~60 μm 的球形 MgCl₂/SiO₂ 复合载体。喷雾干燥时的进气温度控制在 80~300℃，出气温度控制在 50~200℃。一般地，复合载体的组成为：

MgCl₂: 20%~60% (重量)

SiO₂: 10%~60% (重量)

醇: 5%~40% (重量)

醚: 0~20% (重量)

溶剂: <5% (重量)

(三) 制备固体催化剂组分

将上述球形载体悬浮于 TiCl₄ 和己烷的混合液 (TiCl₄ 量为 5~10mlTiCl₄/g 载体, 己烷与 TiCl₄ 的体积比为 0~2) 中, 缓慢升温到 80~100℃, 在该温度下维持一段时间后将液体滤掉; 加入过量的 TiCl₄ (TiCl₄ 量为 12~16mlTiCl₄/g 载体), 1~3 小时内、缓慢升温至 100~120℃, 并在升温过程中加入 1,3-二醚类化合物, 其加入量为 0.05~0.25mol/molMgCl₂; 反应 1~2 小时后过滤; 任选地, 加入一定量的 TiCl₄, 在 120℃ 维持 1~2 小时, 将滤液过滤; 用惰性溶剂如己烷等将固体物洗涤, 然后将固体物在 30℃~50℃ 下抽真空干燥, 即得本发明的固体催化剂组分。

另外, 本发明还涉及一种用于烯烃聚合的催化剂, 其包含以下组分的反应产物:

(1) 上述的本发明的催化剂组分 (活性组分),

(2) 烷基铝化合物组分, 其通式如 $\text{AlR}^1_n\text{X}_{3-n}$ 所示, 式中 R¹ 是相同或不同的 C₁~C₂₀ 烷基, 可以是直链, 支链或环状烷基, X 为卤素, n=1、2 或 3。优选三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、氯化烷基铝、Al(n-C₆H₁₃)₃、Al(n-C₈H₁₇)₃、AlEt₂Cl 等。可以选用一种或两种以上的烷基铝混合使用。

(3) 任选地, 一种外给电子体化合物, 例如单或多官能羧酸、羧酸酐和羧酸酯, 酮、醚、醇、内酯, 以及有机磷和有机硅化合物。优选有机硅化合物, 如通式 R_nSi(OR')_{4-n} 的有机硅化合物, 式中 0 ≤ n ≤ 3, R 和 R' 为同种或不同的烷

基、环烷基、芳基、卤代烷基，R 也可以为卤素或氢原子。

在许多情况下，特别是在该催化剂用于丙烯聚合时，外给电子体化合物的使用是十分必要的。

其中固体催化剂组分（1）、烷基铝化合物组分（2）和外给电子体组分（3）之间的比例，以钛：铝：硅之间的摩尔比计为 1：5~1000：0~500。

其中组分（2）和任选的组分（3）可以单独或作为两种成分的混合物与活性组分接触反应。

上述的催化剂适合于烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ （其中 R 是氢或 1~6 个碳的烷基或芳基）以及含有（如有必要）少量二烯烃的混合物的聚合反应。

烯烃的聚合按照已知方法进行，在液相单体或单体于惰性溶剂中的溶液的液相中，或在气相中，或通过在气液相中的组合聚合工艺进行操作。聚合温度一般为 0°C ~ 150°C ，最好是 60°C ~ 100°C 。聚合反应压力是常压或更高。

下面的例子用来说明本发明，并不是用来限制本发明的范围。

实施例 1

1、氯化镁溶液的制备：

在用 N_2 充分置换的带搅拌 350ml 的玻璃反应器中依次加入 34.5ml 乙醇，18.5ml 正丁醇，32.4ml 四氢呋喃。控制玻璃反应器内温度不急剧上升的情况下，缓慢加入无水氯化镁 9.5g，然后缓慢升温，控制反应器内温度在 60°C 左右，搅拌下使无水氯化镁在此溶液中充分溶解。待体系基本溶解后，再维持 2.5 小时，得到氯化镁溶液。

2、复合载体的制备：

向上述溶液中加入发烟硅胶（硅胶粒径小于 $0.1\mu\text{m}$ ）6g，充分搅拌 1 小时，形成浆液。然后控制进气温度为 200°C 、出气温度为 130°C 进行喷雾干燥，得到

平均粒径为 $17\mu\text{m}$ 左右的球形复合载体。

3、催化剂的制备:

取上述复合载体 9.1g, 缓慢加入预冷到 0°C 的四氯化钛中, 1 小时升温到 40°C , 在 40°C 加入 2-异戊基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷 4.7mmol, 然后 0.5 小时升至 100°C , 维持 2 小时, 将母液滤掉。再加入四氯化钛 100ml, 0.5 小时升温到 120°C , 维持 1 小时, 将母液滤掉。用己烷在 60°C 洗涤该固体物 5 次, 每次己烷用量为 60ml, 洗涤时间为 5 分钟。最后将固体物干燥, 得到固体催化剂组分, 该催化剂组分中镁含量为 13.2% (重量), 钛含量为 3.3% (重量), 2-异戊基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷含量为 8.8% (重量)。

4、丙烯聚合:

先用丙烯气体在 70°C 下将 5 升高压釜吹扫 1 小时, 在室温下氮气气流中引入 5ml 三乙基铝的己烷溶液 (三乙基铝的浓度为 0.5mmol/ml)、1ml 环己基甲基二甲氧基硅烷 (CHMMS) 的己烷溶液 (CHMMS 的浓度为 0.1mmol/ml)、10ml 无水己烷和 8.0mg 如上述所制备的固体球形催化剂组分。关闭高压釜, 引入 1.7NL 的氢和 1.5Kg 的液体丙烯; 在搅拌下 5 分钟内将温度升至 70°C 。在 70°C 下聚合反应 2 小时后, 停搅拌, 除去未聚合的丙烯单体, 将釜内冷却至室温。

从高压釜中卸出 370g 聚丙烯, 该聚丙烯的等规度 (I.I.) = 98.0%, 熔融指数 (M.I.) = 5.1g/10min, 分子量分布 $M_w/M_n=7.1$ 。催化剂的活性为 46.3Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分, 聚合物堆密度为 0.43g/ml。

实施例 2

氯化镁溶液、复合载体及催化剂的制备同实施例 1, 只是在丙烯聚合时不外加给电子体。催化剂的活性为 51.5Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分, 得到的聚丙烯的等规度 (I.I.) = 94.3%, 熔融指数 (M.I.) = 6.2g/10min, 分子量分布 $M_w/M_n=7.0$, 聚合物堆密度为 0.42g/ml。

实施例 3

1、氯化镁溶液的制备:

在用 N_2 充分置换的 350ml 带搅拌的玻璃反应器中依次加入 34.5ml 乙醇, 45.5ml 异丙醇。控制玻璃反应器内温度不急剧上升的情况下, 边搅拌边缓慢加入无水氯化镁 9.5g, 然后缓慢升温, 控制反应器内温度在 75°C 左右, 搅拌下使无水氯化镁在此溶液中充分溶解。待体系基本溶解后, 再维持 2.5 小时, 得到氯化镁溶液。

2、复合载体的制备:

向上述溶液中加入发烟硅胶 5g, 充分搅拌 1 小时, 形成浆液。然后控制进气温度为 190°C 、出气温度为 110°C 进行喷雾干燥, 得到平均粒径为 $19\mu\text{m}$ 左右的球形复合载体。

催化剂合成: 同实施例 1。

丙烯聚合: 聚合方法同实施例 1。催化剂的活性为 54.0Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分, 得到的聚丙烯的等规度 (I.I.) = 97.6%, 熔融指数 (M.I.) = 5.2g/10min, 分子量分布 $M_w/M_n=7.3$ 聚合物堆密度为 0.42g/ml。

实施例 4

同实施例 3, 只是在丙烯聚合时不加外给电子体。催化剂的活性为 60.0Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分, 得到的聚丙烯的等规度 (I.I.) = 93.8%, 熔融指数 (M.I.) = 6.3g/10min, 分子量分布 $M_w/M_n=7.3$, 聚合物堆密度为 0.40g/ml。

实施例 5

以 9, 9—双(甲氧基甲基)芴代替 2-异戊基-2-异丙基-1, 3—二甲氧基丙烷, 其余同实施例 1。

催化剂的活性为 54.2Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分, 得到的聚丙烯的等规度 (I.I.) = 97.8%, 熔融指数 (M.I.) = 4.0g/10min, 分子量分布 $M_w/M_n=7.6$, 聚

合物堆密度为 0.43g/ml。

实施例 6

同实施例 5，只是在丙烯聚合时不加外给电子体。

催化剂的活性为 62.4Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分，得到的聚丙烯的等规度 (I.I.) = 92.8%，熔融指数 (M.I.) = 5.3g/10min，分子量分布 $M_w/M_n=7.4$ ，聚合物堆密度为 0.40g/ml。

实施例 7

以 9, 9—双(甲氧基甲基)芴代替 2-异戊基-2-异丙基-1, 3—二甲氧基丙烷，其余同实施例 3。

催化剂的活性为 58.6Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分，得到的聚丙烯的等规度 (I.I.) = 97.8%，熔融指数 (M.I.) = 4.0g/10min，分子量分布 $M_w/M_n=7.4$ ，聚合物堆密度为 0.43g/ml。

实施例 8

同实施例 7，只是丙烯聚合时不加外给电子体。

催化剂的活性为 64.3Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分，得到的聚丙烯的等规度 (I.I.) = 93.0%，熔融指数 (M.I.) = 5.8g/10min，分子量分布 $M_w/M_n=7.3$ ，聚合物堆密度为 0.40g/ml。

实施例 9

1、氯化镁溶液的制备：

在用 N_2 充分置换的 350ml 带搅拌的玻璃反应器中依次加入 200ml 乙醇，控制玻璃反应器内温度不急剧上升的情况下，边搅拌边缓慢加入无水氯化镁 9.5g，然后缓慢升温，控制反应器内温度在 60℃左右，搅拌下使无水氯化镁在此溶液中充分溶解。待体系基本溶解后，再维持 2.5 小时，得到氯化镁溶液。

2、复合载体的制备：

按实施例 1 的条件进行喷雾干燥，得到平均粒径为 $18\mu\text{m}$ 左右的球形复合载体。

3、催化剂合成：同实施例 5。

4、丙烯聚合：

聚合方法同实施例 1。催化剂的活性为 43.6Kg 聚丙烯/ g 固体催化剂组分，得到的聚丙烯的等规度 (I.I.) = 97.0% ，熔融指数 (M.I.) = $5.6\text{g}/10\text{min}$ ，分子量分布 $\text{Mw}/\text{Mn}=7.1$ ，聚合物堆密度为 $0.42\text{g}/\text{ml}$ 。

对比实施例 1

催化剂的制备：（不采用本发明的复合载体）

在经过高纯氮气充分置换的反应器中，依次加入无水 MgCl_2 0.05mol ，甲苯 95 ml ，环氧氯丙烷 (ECP) 0.05mol 和磷酸三丁酯 (TBP) 0.046mol ，搅拌下升温至 50°C ，并维持 2.5 小时，固体完全溶解，然后加入邻苯二甲酸酐 0.0095mol ，再维持 1 小时，将溶液冷却至 -25°C ，在一小时内滴加 TiCl_4 56 ml ，缓慢升温至 80°C ，在升温过程中，逐步析出固体物。加入 9, 9-双（甲氧基甲基）芴 2g ，在 80°C 下维持 1 小时。过滤后用甲苯 100 ml 洗两次，得到棕黄色固体沉淀物。然后加入甲苯 60 ml ， TiCl_4 40ml ，在 90°C 下处理 2 小时，排去滤液后再重复处理一次。加入甲苯 100 ml 110°C 下洗 5 分钟三次，己烷 100 ml 洗四次，得到固体催化剂组分。

丙烯聚合：

聚合方法同实施例 2，只是聚合反应时间为 1 小时。催化剂的活性为 53.6Kg 聚丙烯/ g 固体催化剂组分，得到的聚丙烯的等规度 (I.I.) = 98.8% ，熔融指数 (M.I.) = $4.5\text{g}/10\text{min}$ ，分子量分布 $\text{Mw}/\text{Mn}=3.6$ ，聚合物堆密度为 $0.44\text{g}/\text{ml}$ 。

从以上的实施例可以看出，采用本发明所述的复合载体、1, 3 二醚化合物



03-08-20

25

和钛化合物作为必要组分制备的催化剂，在用于丙烯聚合时不仅聚合活性高，堆密度较高，同时保持了 1, 3 二醚化合物作为内给电子体时催化剂组分氢调敏感性较好、无须使用外给电子体的特点，而且所得聚合物的分子量分布较宽，其 M_w/M_n 均大于 7。如果仅采用 1, 3 二醚化合物作为内给电子体来制备催化剂，则所得聚合物的分子量分布较窄，这一点从对比例中可以很清楚地看到。